

517262

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年9月2日 (02.09.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/075237 A1

(51)国際特許分類: H01J 11/02, 9/227, C09K 11/08, 11/64

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/001761

(22)国際出願日: 2004年2月18日 (18.02.2004)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2003-042864 2003年2月20日 (20.02.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 Osaka (JP).

(72)発明者: および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 杉本和彦 (SUGIMOTO, Kazuhiko). 日比野純一 (HIBINO, Junichi). 青木正樹 (AOKI, Masaki). 田中好紀 (TANAKA, Yoshi-nori).瀬戸口広志 (SETOGUCHI, Hiroshi).

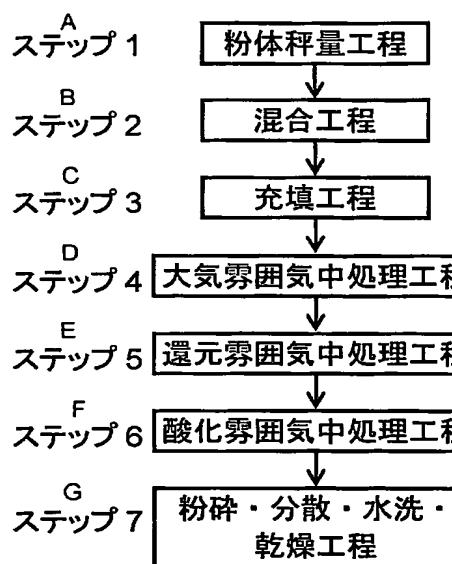
(74)代理人: 岩橋文雄, 外 (IWAHASHI, Fumio et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: PLASMA DISPLAY DEVICE AND METHOD FOR PREPARING PHOSPHOR

(54)発明の名称: プラズマディスプレイ装置および蛍光体の製造方法



- A...STEP 1, STEP OF WEIGHING POWDER
- B...STEP 2, STEP OF MIXING
- C...STEP 3, STEP OF FILLING
- D...STEP 4, STEP OF TREATING IN THE ATMOSPHERE
- E...STEP 5, STEP OF TREATING IN REDUCING ATMOSPHERE
- F...STEP 6, STEP OF TREATING IN OXIDIZING ATMOSPHERE
- G...STEP 7, STEPS OF PULVERIZING, DISPERSING, WASHING WITH WATER AND DRYING

(57) Abstract: A method for preparing a phosphor having a host crystal comprising an oxide, which comprise steps of weighing, mixing and filling a powder of the phosphor, and thereafter one or more steps of firing the phosphor powder in a reducing atmosphere and, after the last firing in a reducing atmosphere, the step of firing the resultant phosphor in an oxidizing atmosphere, wherein the temperature for the step of firing in an oxidizing atmosphere is preferably 600 to 1000°C; and a plasma display device using a phosphor prepared by the method. A phosphor prepared by the method is reduced in the oxygen vacancy.

(57) 要約: 母体結晶が酸化物から構成されている蛍光体において、蛍光体中の酸素欠陥の少ない蛍光体の製造方法とそれを用いたプラズマディスプレイ装置である。蛍光体の粉体を秤量、混合、充填する工程の後に、少なくとも1回以上還元雰囲気で焼成する工程と、最後の還元雰囲気中処理工程の後に酸化雰囲気で焼成する工程を有し、また、酸化雰囲気中処理工程での焼成温度を600°C以上、1000°C以下とする。



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドンスノート」を参照。

明細書

プラズマディスプレイ装置および蛍光体の製造方法

5 技術分野

本発明は、プラズマディスプレイ装置および蛍光体の製造方法に関し、特にその蛍光体は、プラズマディスプレイ装置を代表とする画像表示装置や、希ガス放電ランプ、高負荷蛍光ランプを代表とする照明装置に好適に利用できるものである。

10

背景技術

近年、コンピュータやテレビ等の画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイ装置は、大型で薄型軽量を実現することができるカラー表示デバイスとして注目されている。

15 プラズマディスプレイ装置は、3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には3原色である赤、緑、青の各色を発光する蛍光体層が備えられている。そして、プラズマディスプレイ装置の放電セル内では、希ガスの放電により波長が200 nm以下の紫外線が発生
20 し、その紫外線によって各色蛍光体が励起されて、各色の可視光が生成されている。

上記各色の蛍光体としては、例えば赤色を発光する $(Y, Gd)BO_3$ ： Eu^{3+} 、 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 、緑色を発光する $(Ba, Sr, Mg)O \cdot aAl_2O_3 : Mn^{2+}$ 、 $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ 、青色を発光する $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ などが知られている。

この中で、青色蛍光体であるBAM系と呼ばれる母体がBaMgAl₁₀O₁₇の蛍光体は、発光輝度を高めるには、発光中心であるEuを2価で付活する必要があり、そのため還元雰囲気で焼成する例が蛍光体同学会編の、「蛍光体ハンドブック」(オーム社, p. 170)に開示されている。

5 その理由は、この蛍光体を酸化雰囲気で焼成するとEuは3価となり、Euは母体結晶中の2価のBa位置に正しく置換できないため、活性な発光中心となり得ず発光輝度が低下するからである。さらに青色蛍光体本来の目的を果たさず、Eu³⁺特有の赤色発光を生じる。

また、赤色蛍光体であるユーロピウム付活酸硫化イットリウム(Y₂O₂S : Eu³⁺)は、Euを3価で付活する必要があるため酸化雰囲気で焼成し、作製している。一方、母体結晶が酸化物から構成されている蛍光体では、焼成中に母体結晶から酸素原子が奪われ、蛍光体中に酸素欠陥が発生すると考えられている。このような酸素欠陥を修復する方法として、Euを3価で付活するY₂O₂S : Eu³⁺は、酸素を含有する不活性ガスで焼成する例が特開2000-290649号公報に開示されている。

しかしながら、酸化雰囲気で焼成し作製する酸化物蛍光体に比べ、還元雰囲気で焼成し作製する酸化物蛍光体は、還元雰囲気が母体結晶から酸素を奪いやすくするため、母体結晶の酸素欠陥が増大する。さらに、還元雰囲気で焼成する必要がある酸化物蛍光体を酸化雰囲気で焼成すると、付活材の本来の価数を保つことが難しいという課題がある。

すなわち、母体結晶に酸素欠陥の多い蛍光体に、プラズマディスプレイ装置によって発生するエネルギーの高い紫外線(波長147nm)の照射や放電に伴うイオン衝撃が加わると、蛍光体が経時的に劣化しやすくなる。これは、酸素欠陥がある部位では、原子同士の結合が弱く、ここに高エネルギーの紫外線やイオン衝撃が加えられると、結晶構造を乱し非晶質化し

やすいためと考えられる。非晶質化した部位は母体結晶の劣化を意味し、プラズマディスプレイ装置では、経時的な輝度劣化、色度変化による色ずれや、画面の焼き付けなどを起こすことになる。

また酸素欠陥修復のため、還元雰囲気で焼成する必要がある酸化物蛍光体を酸化雰囲気で焼成すると、例えばBAM系蛍光体では、Euは3価のEu³⁺となり、著しい輝度劣化を引き起こす。

本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであり、発光中心であるEu、Mnを2価で付活する必要のある母体結晶が酸化物の蛍光体においても、発光輝度を低下させることなく、酸素欠陥を修復することができる10蛍光体の製造方法と、発光輝度が高く、なおかつ輝度劣化の小さい蛍光体を用いたプラズマディスプレイ装置を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明のプラズマディスプレイ装置は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイ装置であつて、蛍光体層のうちの少なくとも1つの蛍光体層は、組成式が、Ba_(1-x-y)Sr_yMgAl₁₀O₁₇:Eu_xで、かつ酸化雰囲気中で熱処理を行った蛍光体により構成している。

20 このようなプラズマディスプレイ装置によれば、輝度劣化の少ない高品質のプラズマディスプレイ装置を実現できる。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施の形態における蛍光体の製造方法を示す工程図である。

図2は本発明の実施の形態における酸化雰囲気中処理工程での熱処理装置の断面図である。

図3は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置の要部斜視図である。

5 図4は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に使用した蛍光体の輝度変化率を示す特性図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

10 図1は本発明の実施の形態における蛍光体の製造方法を示す工程図であり、アルミニン酸塩蛍光体の1つである $BaSrMgAl_{10}O_{17}:Eu$ の合成を例に説明する。

ステップ1の粉体秤量工程では、各金属の原料として一般的に炭酸塩、酸化物あるいは水酸化物として次のものを使用し秤量する。すなわち、バリウム原材料としては、炭酸バリウム、水酸化バリウム、酸化バリウム、硝酸バリウムなどのバリウム化合物を使用する。また、ストロンチウム原材料としては炭酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、硝酸ストロンチウムなどのストロンチウム化合物を用い、マグネシウム原材料としては炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硝酸マグネシウムなどのマグネシウム化合物を用いる。また、アルミニウム原材料としては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウムなどのアルミニウム化合物を用い、ユーロピウム原材料としては、酸化ユーロピウム、炭酸ユーロピウム、水酸化ユーロピウム、硝酸ユーロピウムなどのユーロピウム化合物を用いている。そして、これらの原料を所定の構成イオンのモル比となるように秤量する。また、カルシウム原材料としては水

酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硝酸カルシウムなどのカルシウム化合物を用いる。

ステップ2の混合工程では、上述の秤量された原材料に、必要に応じてフッ化アルミニウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウムなどの結晶成長促進剤であるフラックスを同時に混合する。混合手段としては、例えばボールミルを用いて1時間～5時間程度混合する。また、共沈法や各金属をアルコキシドとしたものを原料に用いて、液相で混合するなど方法でも可能である。

ステップ3の充填工程では、これらの混合物を高純度アルミナ坩堝などの耐熱坩堝に充填する。

ステップ4の大気雰囲気中処理工程では、充填された混合粉末を大気雰囲気で、母体結晶の結晶成長を促進することを目的として、800℃以上、1500℃以下の温度範囲で1時間から10時間焼成する。なお、ステップ4は結晶成長の促進であるので必須のステップではない。

ステップ5の還元雰囲気中処理工程では、還元雰囲気、例えば酸素を含まない水素と窒素の混合雰囲気で所望の結晶構造を形成しうる温度で焼成する。本発明の実施の形態のアルミニン酸塩蛍光体では、1100℃以上、1500℃以下の温度範囲で1時間から50時間焼成する。ここで、還元雰囲気中処理工程において、酸素原子を多く結合する周期表の5族のりん元素など、あるいは6族の硫黄元素などを含む酸化物を蛍光体に混合して焼成すると、次の酸化雰囲気中処理工程でより効率よく酸素欠陥の修復が行える。

ステップ6の酸化雰囲気中処理工程では、600℃以上、1000℃以下の温度範囲の酸化雰囲気で再焼成する。本発明の実施の形態のアルミニン酸塩蛍光体では、酸化雰囲気で1時間から5時間焼成する。ここでいう酸化

雰囲気とは、少なくとも前述の還元雰囲気よりも酸素分圧が高いことである。酸化雰囲気で 600℃未満の焼成温度の場合には、酸素欠陥部を補修する酸素原子が入り込むのに十分な温度でないため、酸素欠陥が修復されない。また、1000℃を越えると必要以上に 3 値の Eu イオンが多く、
5 2 値の Eu イオンが少なくなるため十分な発光をしなくなる。

ステップ 7 の粉碎・分散・水洗・乾燥工程では、酸化雰囲気で焼成した混合粉末を、十分に冷却した後に、例えば分散手段としてビーズミルを用い 1 時間程度湿式で粉碎および分散し、水洗する。ここで、焼成物の粉碎・分散は、ビーズミルに限らず、ボールミルやジェットミルなど他のいずれ 10 の分散装置を用いてもよい。この後、粉碎・分散され水洗された蛍光体の粉末を脱水して十分に乾燥した後、所定の篩にかけ、蛍光体の粉末を得る。

なお本実施の形態では、還元雰囲気中処理工程とその後の酸化雰囲気中処理工程をそれぞれ 1 回としたが、Eu を 2 値にして発光輝度を高めるための還元雰囲気中処理工程と、母体結晶の酸素欠陥を修復する酸化雰囲気 15 中処理工程とを複数回繰り返してもよい。また大気雰囲気中処理工程が、還元雰囲気中処理工程の前に 1 回以上あってもよい。そして、各処理工程後には粉末を粉碎、分散、水洗してもよい。

図 2 は、本発明の実施の形態における酸化雰囲気中処理工程での熱処理装置の断面図である。所定の酸素濃度に調整した導入ガスが導入口 41 よりチャンバー 42 に導かれ、酸化雰囲気 43 が形成される。酸化雰囲気 43 は常圧で、アルミナ坩堝 44 に入った蛍光体粉末 45 を 600℃以上、1000℃以下で 1 時間から 5 時間焼成することにより、母体結晶の酸素欠陥が修復される。加熱手段 46 は加熱用コイルまたは赤外線ランプよりなるものである。また、酸化雰囲気 43 を形成するガスは、排出口 47 より適宜排出される。
25

次に、各種アルミニン酸塩蛍光体 $B_{a(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を少なくとも還元雰囲気中処理工程の後、酸化雰囲気中処理工程でそれぞれ作製したときの特性を実施例に基づいて説明する。

(実施例 1)

5 原料として、十分に乾燥した炭酸バリウム ($BaCO_3$)、炭酸マグネシウム ($MgCO_3$)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) の各粉末を用意した。これらの原料を構成イオンのモル比で、 $B_{a-} : Mg : Eu : Al = 0.99 : 1.00 : 0.01 : 10.00$ となるように秤量した。次に、上述の秤量された原料に、結晶成長促進剤としてフッ化アルミニウムを、ボールミルを用いて 3 時間混合した。

10 次に、これらの混合物を高純度アルミナ坩堝に充填し、大気雰囲気において 1200℃ で 1 時間焼成した。その後、焼成された混合粉末を、還元雰囲気中処理工程として、分圧比で窒素が 20%、水素が 80% の還元雰囲気において、1200℃ で 10 時間焼成した。さらにその後、酸化雰囲気中処理工程として、分圧比で酸素が 20%、窒素が 80% の酸化雰囲気において、800℃ で 3 時間焼成した。

15 そして、このように焼成した粉末を、十分に冷却した後に、ビーズミルを用いて 1 時間程度かけて湿式で粉碎および分散し、さらに水洗した。水洗された混合粉末蛍光体を脱水し、十分に乾燥した後、所定の篩にかけ、一般式が $Ba_{0.99}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.01}$ の蛍光体粉末を作製した。

20 次に、作製した蛍光体粉末に真空紫外エキシマ光照射装置（ウシオ電機（株）：146 nm 光照射器）により得られたピーク波長が 146 nm の真空紫外線を照射して、輝度計（ミノルタカメラ（株）：LS-110）で照射時間に対する輝度を測定した。ここでは、輝度の特性値として、以下に定義する相対輝度値を評価指標とした。相対輝度値とは、各蛍光体の相対

初期発光強度に輝度維持率を乗じたものである。ここで相対初期発光強度とは、従来品の初期発光強度を100としたとき、各実施例材料の初期発光強度の割合を示したものである。また、輝度維持率とは、5000時間での各実施例材料の輝度を、各実施例材料の初期発光強度で除した百分率
5 値である。すなわち、この相対輝度値とは、一定の時間経過後の蛍光体の輝度を、従来の蛍光体と本発明の実施例の蛍光体とで比較するものである。材料構成比、処理条件と相対輝度値とを表1に示す。

(実施例2、3)

実施例1と同じ原料で、構成イオンのモル比をBa : Mg : Eu : Al = 0.9 : 1.0 : 0.1 : 10.0としたものを実施例2、Ba : Mg : Eu : Al = 0.8 : 1.0 : 0.2 : 10.0としたものを実施例3とする。実施例2、3と実施例1が異なる点は次の通りである。実施例2では、大気雰囲気において1400℃で1時間焼成し、分圧比で窒素が95%、水素が5%の還元雰囲気において1100℃で10時間焼成している。一方、実施例3では、大気雰囲気において800℃で1時間焼成し、分圧比で窒素が100%の還元雰囲気において1200℃で10時間焼成した。そして、これらの条件で作製した蛍光体粉末を実施例1と同様に、相対輝度値で評価した。表1に、処理条件などと相対輝度値を示す。

(実施例4～9)

実施例1の原料に、炭酸ストロンチウム(SrCO₃)の粉末を加え、構成イオンのモル比をBa : Sr : Mg : Eu : Al = 0.89 : 0.10 : 1.00 : 0.01 : 10.00としたものを実施例4としている。さらに、Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.8 : 0.1 : 1.0 : 0.1 : 10.0としたものを実施例5としている。また、Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.7 : 0.1 : 1.0 : 0.2 : 10.0としたものを実施

例6としている。Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.69 : 0.30 : 1.00 : 0.01 : 10.00としたものを実施例7としている。Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.6 : 0.3 : 1.0 : 0.1 : 10.0としたものを実施例8としている。Ba : Sr : Mg : Eu : Al = 0.5 : 5 : 0.3 : 1.0 : 0.2 : 10.0としたものを実施例9としている。実施例4～9と実施例1が異なる点は次の通りである。実施例4では、大気雰囲気での焼成がなく、分圧比で水素が100%の還元雰囲気において1000℃で10時間焼成した。実施例5では、大気雰囲気において1300℃で1時間焼成し、分圧比で窒素が99%、水素が1%の還元雰囲気において1200℃で10時間焼成した。実施例6では、大気雰囲気において1400℃で1時間焼成し、分圧比で窒素が90%、水素が10%の還元雰囲気において1400℃で10時間焼成した。実施例7では、大気雰囲気において1300℃で1時間焼成し、分圧比で窒素が98%、水素が2%の還元雰囲気において1300℃で10時間焼成した。実施例8では、大気雰囲気において1000℃で1時間焼成し、分圧比で窒素が90%、水素が10%の還元雰囲気において1300℃で10時間焼成した。実施例9では、大気雰囲気において1200℃で1時間焼成し、分圧比で窒素が50%、水素が50%の還元雰囲気において1300℃で10時間焼成した。そして、これらの条件で作製した蛍光体粉末を実施例1と同様に、相対輝度値で評価した。表1に、処理条件などと相対輝度値を示す。

(比較例)

比較例は、実施例5と同じ構成イオンのモル比の蛍光体を、従来の製造方法で作製した従来品であり、実施例5と異なるのは酸素欠陥修復のための酸化雰囲気中処理工程がない点である。この試料の輝度維持率は69%であり、したがって相対輝度値は69である。

表 1

	構成モル比			一般式	大気 雰囲気	還元 雰囲気	酸化 雰囲気	相対 輝度値
	Ba	Sr	Eu		温度	温度 H_2 濃度	温度 O_2 濃度	
実施 例 1	0.99	0	0.01	$Ba_{0.99}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.01}$	1200°C	1200°C 80%		71
実施 例 2	0.9	0	0.1	$Ba_{0.9}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.1}$	1400	1100 5		90
実施 例 3	0.8	0	0.2	$Ba_{0.8}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.2}$	800	1200 0		84
実施 例 4	0.89	0.1	0.01	$Ba_{0.89}Sr_{0.1}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.01}$	—	1100 100		71
実施 例 5	0.8	0.1	0.1	$Ba_{0.8}Sr_{0.1}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.1}$	1300	1200 1		88
実施 例 6	0.7	0.1	0.2	$Ba_{0.7}Sr_{0.1}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.2}$	1400	1400 10	800°C 20%	90
実施 例 7	0.69	0.3	0.01	$Ba_{0.69}Sr_{0.3}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.01}$	1300	1300 2		74
実施 例 8	0.6	0.3	0.1	$Ba_{0.6}Sr_{0.3}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.1}$	1000	1300 10		84
実施 例 9	0.5	0.3	0.2	$Ba_{0.5}Sr_{0.3}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.2}$	1200	1300 50		71
比較 例	0.8	0.1	0.1	$Ba_{0.8}Sr_{0.1}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.1}$	1300	1200 1	—	69

表1からわかるように、アルミニン酸塩蛍光体 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}$:Eu_xでは $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$ の範囲で、相対輝度値が従来品である比較例に比べて相対輝度値が平均として11向上し、発光輝度が高くなっているのがわかる。なお、上記アルミニン酸塩蛍光体B
5 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}$:Eu_xにおけるBa、Sr、Euの量x、yは、上記の範囲内で顕著な効果が得られるが、Mg、Alの量に関しては、上記のモル量(Mgが1、Alが10)の±5%程度の組成範囲であれば、発光効率改善効果は変わらなかった。

実施例1～9では、試料作成にかかる還元雰囲気焼成条件、およびそれに先立つ大気雰囲気焼成条件を種々変えているが、これによる相対輝度値への影響よりも、酸化雰囲気焼成の有無が、相対輝度値への差異をもたらしたと考えられる。特に構成イオンのモル比が同一で、酸素欠陥修復のための酸化雰囲気中処理工程の有無だけが異なる、実施例5と比較例では相対輝度値で19の差が見られるからである。さらに、酸化雰囲気焼成の効果は、以下のことから推認される。
15

第1に、Euは通常2価にも3価にもなりうる付活材としてよく用いられるが、青色蛍光体であるBAM系の例では、その原材料から $Ba_{(1-x)}MgAl_{10}O_{17}$ の母体結晶を生成させつつ、2価のEuを2価のBaで置換させ安定な発光中心Eu²⁺を作る必要がある。これには、従来からの基本的焼成方法として、1000℃～1500℃の高温で、4時間以上、適当な還元雰囲気で焼成すればよい。
20

第2に、上述の還元雰囲気で生じた母体結晶の酸素欠陥修復については、分圧比が酸素20%、窒素80%の酸化雰囲気において1時間以上の焼成を行ったとき、焼成温度が600℃以上であれば酸素欠陥修復効果が確認された。さらに、750℃以上であればより大きな酸素修復効果が見られ
25

た。また、酸化雰囲気での酸素欠陥修復時の焼成に伴う付活材Euの2価から3価への変化については、Eu³⁺に特徴的な赤色発光の発生を目安に、BAM：Eu蛍光体について調べたところ、850℃未満ではほとんど認められなかつたが、1000℃を越えると急激に増加した。このように、

5 1000℃を越えないとEuの原子価変化が現れないのは、以下の理由による。すなわち、BAM内の2価のBaを置換し、安定に存在する2価のEuが3価になるためには、電荷補償の点から、母体結晶内でEuを取り巻いて空格子を作る必要があり、母体結晶内の原子移動を伴うので、この反応には結晶成長に相当する1000℃を越える高温を要するからである。

10 これらの結果から、酸化雰囲気による焼成で、母体結晶の酸素欠陥を修復する際、焼成温度が600℃以上、1000℃以下、より好ましくは750℃以上、850℃以下の場合には、還元雰囲気で生成されたBAM：Euの安定な2価のEuが、3価に変わることなく、酸素欠陥修復が可能で、安定な酸化物蛍光体が得られる。

15 また、Srは蛍光体の組成に含まれていなくてもよいが、Srが含まれているとBa²⁺の一部がよりイオン半径の小さなSr²⁺で置換され、結晶構造の格子定数を少し縮めて、青色蛍光体の発光色をより望ましい色に近づけることができる。

次に、図3は本発明の実施の形態のプラズマディスプレイ装置の要部斜視図である。前面板10は、透明で絶縁性の前面基板11上に、走査電極12aと維持電極12bよりなる表示電極15と、これらを覆うように誘電体層13とが形成され、さらにこの誘電体層13上に保護層14が形成されて構成される。

ここで表示電極15は前面基板11上に一定のピッチを有し、所定の本数形成されている。また誘電体層13は表示電極15の形成後で、しかも、

この表示電極 15 を確実に覆うことが必要とされるために、一般的には低融点ガラスを印刷・焼成方式で形成している。ガラスペースト材料としては、例えば酸化鉛 (PbO)、酸化ケイ素 (SiO₂)、酸化ホウ素 (B₂O₃)、酸化亜鉛 (ZnO) および酸化バリウム (BaO) などを含む、いわゆる
5 (PbO-SiO₂-B₂O₃-ZnO-BaO) 系ガラス組成を有する低融点ガラスペーストを用いることができる。このガラスペーストを用いて、例えばスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことで、所定の膜厚の誘電体層 13 を容易に得ることができる。なお、この膜厚は表示電極 15 の厚さや、目標とする静電容量値などに応じて設定すればよい。本発明の実施の形態
10 では、誘電体層 13 の膜厚は約 40 μm である。さらに酸化鉛 (PbO)、酸化ビスマス (Bi₂O₃) および酸化リン (PO₄) の少なくとも 1 つを主成分とするガラスペーストを用いることもできる。

また、保護層 14 は、プラズマ放電により誘電体層 13 がスパッタリングされないようにするために設けるもので、耐スパッタリング性に優れた
15 材料であることが要求される。このために、酸化マグネシウム (MgO) が多く用いられている。

一方、同様に透明で絶縁性を有する背面基板 16 上に、画像データを書き込むためのデータ電極 17 が前面板 10 の表示電極 15 に対して直交する方向に形成される。このデータ電極 17 を覆うように背面基板 16 面上
20 に絶縁体層 18 を形成した後、このデータ電極 17 と平行で、かつデータ電極 17 間のほぼ中央部に隔壁 19 を形成する。また隔壁 19 間で挟まれた領域に、蛍光体層 20 が形成されて、背面板 50 が構成される。なお、この蛍光体層 20 は R 光、G 光および B 光に発光する蛍光体が隣接して形成され、これらで画素を構成している。

25 なお、データ電極 17 は抵抗の低い銀やアルミニウムや銅などの単層構

造膜、あるいはクロムと銅の2層構造、クロムと銅とクロムの3層構造などの積層構造膜を、印刷・焼成方式やスパッタリングなどの薄膜形成技術で形成する。また、絶縁体層18は誘電体層13と同一の材料と成膜方式で形成することもできる。さらに酸化鉛(PbO)、酸化ビスマス(Bi₂O₃)および酸化リン(PO₄)の少なくとも1つを主成分とするガラスペーストを用いてもよい。前述の製造方法で製造し、それぞれR光、G光およびB光に発光する蛍光体を、例えばインクジェット法で隔壁19で囲まれた領域に塗布し、蛍光体層20を形成する。

前面板10と背面板50とを対向させると、隔壁19、前面基板11上の保護層14、および背面基板16上の蛍光体層20で囲まれた放電空間30が形成される。この放電空間30にNeとXeの混合ガスを約6.5 kPaの圧力で充填し、走査電極12aと維持電極12b間に数10～数100 kHzの交流電圧を印加して放電させると、励起されたXe原子が基底状態に戻る際に発生する紫外線により蛍光体層20を励起することができる。この励起により、蛍光体層20は塗布された材料に応じて、R光、G光またはB光の発光をする。したがって、データ電極17により発光させる画素および色の選択を行えば、所定の画素部で必要な色を発光させることができ、カラー画像を表示することが可能となる。

図4は、前述のプラズマディスプレイ装置に使用した蛍光体の輝度変化率を示すグラフである。表示電極15間に振幅180V、周波数15kHzのパルス電圧を印加し、本発明の実施の形態で製造された実施例5の蛍光体と従来の方法で製造された比較例の蛍光体とを調べた発光輝度の経時変化である。点灯初期の発光輝度を100%とし、各点灯時間での発光輝度を点灯初期の発光輝度で除した値を輝度変化率とする。5000時間点灯時の輝度変化率は、従来の方法で製造された蛍光体は72%に低下する

のに対して、本発明の実施の形態で製造された蛍光体は8.4%の発光輝度を維持しており、輝度変化率のみの点からでも1.2%の改善が得られ輝度劣化が抑制された。これは本発明の実施の形態の製造方法で得られた蛍光体は、還元雰囲気で焼成された後に酸化雰囲気で焼成されているため、蛍光体の結晶構造中に酸素欠陥が少なく、非晶質構造を取る部分も少なくなる。その結果、紫外線照射やイオン衝撃があっても結晶構造の劣化が少なくて、輝度劣化も小さくなる。

なお、本実施の形態では、BAM系で付活材としてEu²⁺を用いた場合で説明したが、その他のEu²⁺を付活材とするCaMgSi₂O₆:Euや、付活材としてMn²⁺を用いた酸化物を母体結晶とする緑色蛍光体(Ba、Sr、Mg)O·aAl₂O₃:Mnでも、酸化雰囲気焼成により発光輝度が高く、輝度劣化の抑制効果があった。

産業上の利用可能性

以上説明したように本発明によれば、発光中心であるEu、Mnを2価で付活する必要がある母体結晶が酸化物の蛍光体においても、発光輝度を低下させることなく、酸素欠陥を修復することができ、プラズマディスプレイ装置を代表とする画像表示装置や、希ガス放電ランプ、高負荷蛍光ランプを代表とする照明装置の性能改善などに有用である。

請求の範囲

1. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、前記放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイ装置であって、
5 前記蛍光体層のうちの少なくとも1つの蛍光体層は、組成式が、 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で、かつ酸化雰囲気中で熱処理する処理を行った蛍光体により構成したプラズマディスプレイ装置。

10 2. 酸化雰囲気中で熱処理する処理温度が600℃以上、1000℃以下であることを特徴とする請求項1に記載のプラズマディスプレイ装置。

15 3. 組成式 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ において、 $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$ である請求項1に記載のプラズマディスプレイ装置。

4. Eu と Mn とのうちの少なくとも1つ以上を付活材として添加して発光中心とし、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Mg の元素のうちの少なくとも1つ以上を含有する複合酸化物を母体結晶とする蛍光体の製造方法であって、
20 前記蛍光体の混合原料を少なくとも1回以上還元雰囲気で焼成する還元雰囲気中処理工程と、
前記還元雰囲気中処理工程の後に酸化雰囲気で熱処理する酸化雰囲気中処理工程とを少なくとも有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

25 5. 酸化雰囲気中処理工程での処理温度が600℃以上、1000℃以下

であることを特徴とする請求項 4 に記載の蛍光体の製造方法。

6. 蛍光体の組成式が、 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ （ただし、 $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$ ）である請求項 4 に記載の蛍光体
5 の製造方法。

1/3

FIG. 1

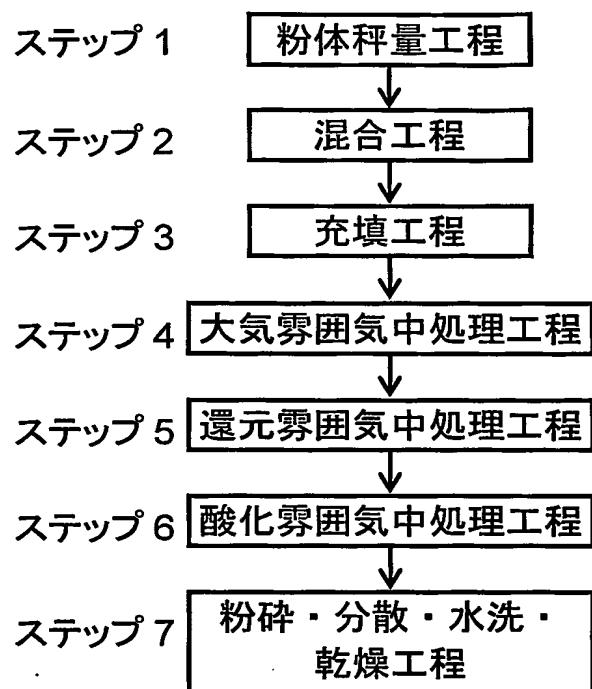
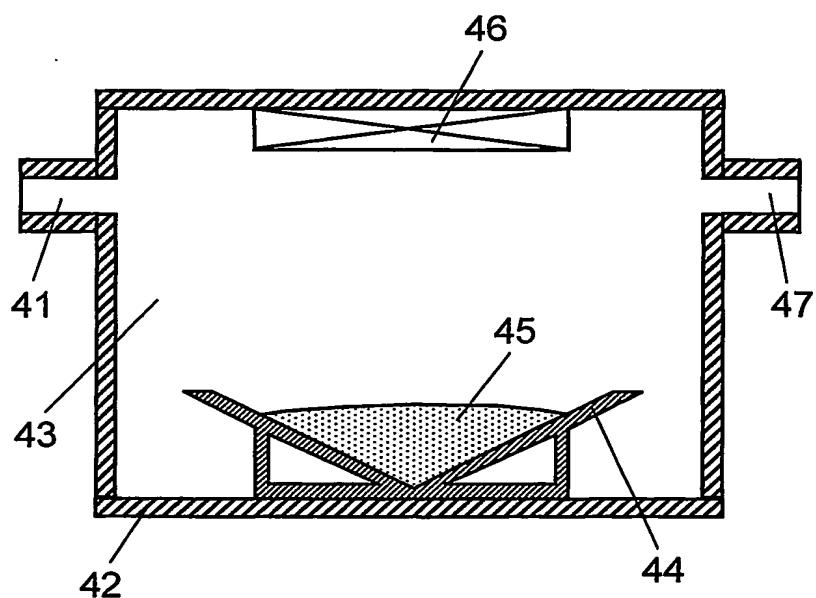


FIG. 2



2/3

FIG. 3

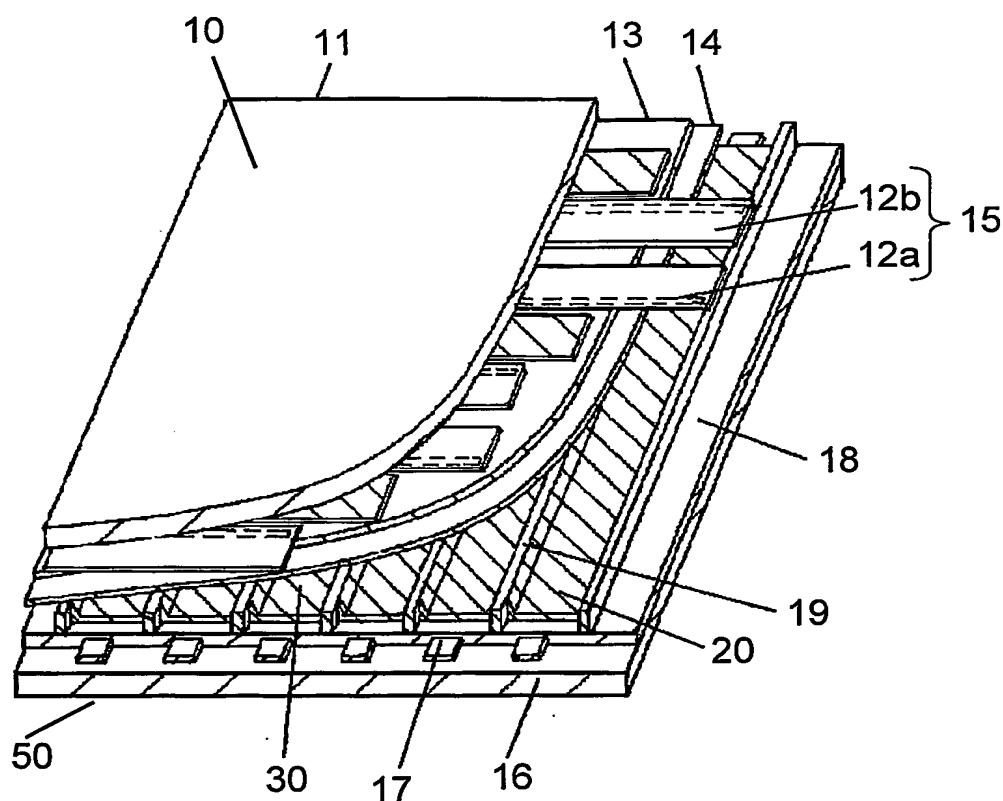
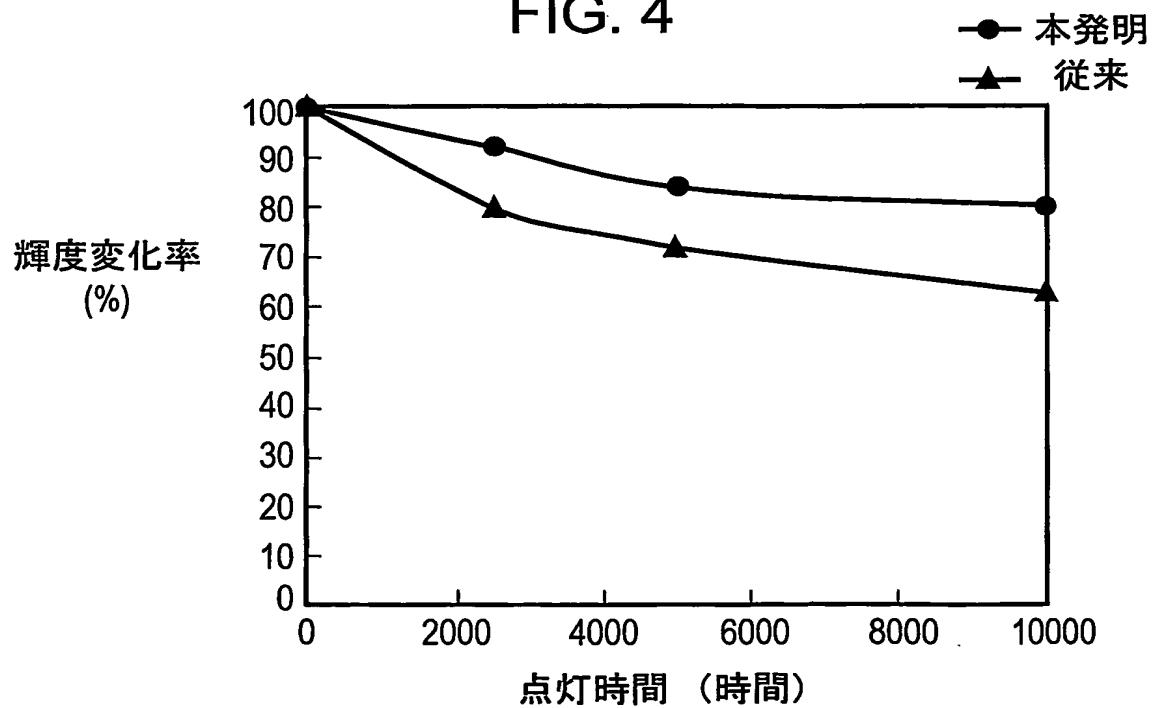


FIG. 4



図面の参照符号の一覧表

- 10 前面板
- 11 前面基板
- 12 a 走査電極
- 12 b 維持電極
- 13 誘電体層
- 14 保護層
- 15 表示電極
- 16 背面基板
- 17 データ電極
- 18 絶縁体層
- 19 隔壁
- 20 萤光体層
- 30 放電空間
- 41 導入口
- 42 チャンバー
- 43 酸化霧囲気
- 44 アルミナ坩堝
- 45 萤光体粉末
- 46 加熱手段
- 47 排出口
- 50 背面板

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01J11/02, H01J9/227, C09K11/08, C09K11/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01J11/02, H01J9/22-9/227, C09K11/00-11/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-334656 A (Toray Industries, Inc.), 22 November, 2002 (22.11.02), Claims; Par. Nos. [0004], [0026], [0042] to [0047], [0051] (Family: none)	1-6
A	JP 2002-110050 A (Hitachi, Ltd.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims; Par. No. [0035] (Family: none)	1-6
P, X	JP 2003-336055 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 November, 2003 (28.11.03) Claims; Par. Nos. [0010], [0027] to [0028] (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 June, 2004 (29.06.04)Date of mailing of the international search report
20 July, 2004 (20.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' H01J11/02, H01J9/227, C09K11/08, C09K11/64

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' H01J11/02, H01J9/22-9/227, C09K11/00-11/89

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-334656 A(東レ株式会社)2002.11.22 特許請求の範囲、段落0004, 0026, 0042-0047, 0051 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-110050 A(株式会社日立製作所)2002.04.12 特許請求の範囲、段落0035	1-6
P, X	JP 2003-336055 A(松下電器産業株式会社)2003.11.28 特許請求の範囲、段落0010, 0027-0028	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 06. 2004

国際調査報告の発送日

20. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483